



12. Übung

1. Klassisches zweiatomiges ideales Gas:

Die Hamiltonfunktion (Einteilchenenergie) eines einzelnen Moleküls eines zweiatomigen idealen Gases sei gegeben durch

$$h(\vec{R}, \vec{P}; J; \vec{q}, \vec{p}) = \frac{\vec{P}^2}{2M} + \omega J + \frac{p_\theta^2}{2I_1} + \frac{p_\psi^2}{2I_3} + \frac{(p_\phi - p_\psi \cos \theta)^2}{2I_1 \sin^2 \theta} = h^{\text{trans}} + h^{\text{vib}} + h^{\text{rot}}.$$

Entsprechend den Freiheitsgraden jedes einzelnen Moleküls gibt es neben der Schwerpunktsbewegung (Translation) auch einen Vibrations- und einen Rotationsanteil zur Hamiltonfunktion. Die Schwingungen des Relativabstands um die Gleichgewichtslage werden durch einen harmonischen Oszillator (Frequenz $\omega = \dot{\varphi}$, Winkelvariable $\varphi \in [0, 2\pi]$, Wirkungsvariable $J \in [0, \infty)$) modelliert. Die Rotationen des Moleküls werden als die eines starren Rotators mit konstanten Trägheitsmomenten $I_1 = I_2, I_3$ beschrieben. Die Euler-Winkel (generalisierte Koordinaten $\vec{q} \rightarrow (q^1 = \theta, q^2 = \phi, q^3 = \psi)$) haben die Wertebereiche $\theta \in [0, \pi], \phi \in [0, 2\pi], \psi \in [0, 2\pi]$. Ihnen zugeordnet sind die kanonischen Impulse $\vec{p} \rightarrow (p_1 = p_\theta, p_2 = p_\phi, p_3 = p_\psi)$ mit jeweiligem Wertebereich $(-\infty, \infty)$.

Betrachten Sie ein kanonisches Ensemble aus N Molekülen in einem Volumen V .

a) Berechnen Sie die kanonische Einteilchenzustandssumme

$$z(T, V) = \frac{1}{h^7} \int d^3R \int d^3P \int d\varphi \int dJ \int d\phi d\theta d\psi \int dp_\phi dp_\theta dp_\psi e^{-\beta h}.$$

Übernehmen oder verifizieren Sie die Resultate für die Faktoren z^{trans} und z^{vib} .

Auf welche Besonderheit ist betreffend des Rotationsanteils z^{rot} bei einem zweiatomigen Molekül mit gleichen Atomen zu achten?

b) Berechnen Sie die freie Energie $F(T, V, N)$, die Entropie $S(T, V, N)$ und die innere Energie $U(T, V, N)$ des Gases.

2. Quantenmechanische Variante zur 1. Aufgabe:

Behandeln Sie nun die Vibrationsfreiheitsgrade und die Rotationsfreiheitsgrade (für einen symmetrischen starren Rotator mit $I_1 = I_2 = I_3 = I$) eines Moleküls quantenmechanisch. Der Einteilchenhamiltonoperator \hat{h} sei gegeben durch

$$\hat{h} = \frac{\hat{\vec{P}}^2}{2M} + \hbar\omega\left(\hat{n} + \frac{1}{2}\right) + \frac{\hat{\vec{L}}^2}{2I} = \hat{h}^{\text{trans}} + \hat{h}^{\text{vib}} + \hat{h}^{\text{rot}}$$

mit Einteilchenenergien $\varepsilon_{\vec{P}, n, \ell, m} = \frac{\vec{P}^2}{2M} + \hbar\omega\left(n + \frac{1}{2}\right) + \frac{\hbar^2}{2I}\ell(\ell + 1)$ und Einteilchenzuständen $|\vec{P}, n, \ell, m\rangle \equiv |\vec{P}\rangle|n\rangle|\ell, m\rangle$. Letztere sind Produktzustände aus den Eigenzuständen der jeweiligen Anteile von \hat{h} .

- a) Betrachten Sie nun lediglich die Rotationsfreiheitsgrade und berechnen Sie die Einteilchenzustandssumme $z^{\text{rot}}(T)$.

Verwenden Sie die Euler-MacLaurin-Formel in der speziellen Form:

$$\sum_{\ell=1}^{\infty} f(\ell) = \int_0^{\infty} d\ell f(\ell) + \frac{1}{2}f(0) - \frac{1}{12}f'(0) + \frac{1}{720}f'''(0) + \dots$$

Diskutieren Sie das Hoch- und Tieftemperaturverhalten von z^{rot} als Funktion von T/T^{rot} (wobei $T^{\text{rot}} = \frac{\hbar^2}{2Ik_B}$).

3. Debye-Modell und Einstein-Modell der Gitterschwingungen:

Die Einteilchenenergien quantisierter Gitterschwingungen (Gitterphononen)

$$\varepsilon_{\vec{k},\lambda}^{(\alpha)} = \omega^{(\alpha)}(|\vec{k}|) \left(n_{\vec{k},\lambda} + \frac{1}{2} \right), \quad n_{\vec{k},\lambda} = 0, 1, 2, \dots$$

sind durch einen Wellenzahlvektor \vec{k} (Impuls $\vec{p} = \hbar\vec{k}$) und die 3 Polarisationsrichtungen λ charakterisiert. Der Index α steht für "akustischer" bzw. "optischer" Zweig der Dispersionsrelation $\omega^{(\alpha)}(k)$, deren konkrete k -Abhängigkeit modellabhängig ist. Für ein endliches Gitter (Kristall) bestehend aus $N \gg 1$ Gitterpunkten (Ionen) ist die Anzahl der Normalschwingungsmoden(-frequenzen) durch das Normierungsintegral der Modendichte (Frequenzspektrum) $g(\omega)$ gegeben:

$$3N = \int_0^{\infty} d\omega g(\omega) \quad (3N - 6 \approx 3N).$$

- a) Gehen Sie von dem Integralausdruck $\bar{N} = \int d\omega g_D(\omega) \bar{n}(\omega)$ für die mittlere Phononenzahl aus und untersuchen Sie das Hoch- und Tieftemperaturverhalten, d.h. $T \ll T_D$ bzw. $T \gg T_D$ (Debye-Temperatur $T_D = \frac{\hbar\omega_D}{k_B}$). Das Debye-Modell rechnet mit dem Frequenzspektrum $g_D(\omega) = \frac{9N\omega^2}{\omega_D^3} \Theta(\omega_D - \omega)$.
- b) Das Einstein-Modell legt unabhängige Normalschwingungen der Gitterpunkte mit jeweils gleicher Frequenz ω_E , also das Frequenzspektrum $g_E(\omega) = A\delta(\omega - \omega_E)$ zugrunde, wobei ist A durch die Anzahl der Atome pro Gitterplatz bestimmt ist. Bei geeigneter Wahl der Frequenz $\omega_E = 2\omega_D$ liefert es eine Näherung für den Beitrag der optischen Phononen.

Für ein Kochsalzkristall (mit je N Na- und Cl-Atomen) sollen die Beiträge der akustischen Phononen durch ein Debye-Spektrum und den der optischen Phononen durch ein Einstein-Spektrum angenähert werden: $g(\omega) = g_D(\omega) + A\delta(\omega - 2\omega_D)$. (Machen Sie sich ein Bild von der Dispersionsrelation.)

Berechnen Sie die spezifische Wärme $C_V = C_V^{\text{aku}} + C_V^{\text{opt}}$ und untersuchen Sie das Verhalten der spezifischen Wärme für Temperaturen $T \ll T_D$ bzw. $T \gg T_D$.